

天然染料を用いて媒染染色した麻布の光劣化Ⅱ

—温度による影響—

金井まゆみ・小原奈津子

1. 緒 言

一般に、純粋なセルロースの光劣化は紫外光により進行すると言われているが¹⁾、これまでの実験では、麻布の場合、紫外光以外の可視光や赤外光も劣化に影響を与えることが考えられた²⁾。また、染織文化財においては、アルミニウムや鉄などを含む金属媒染剤を用いて染色した布の経年劣化が著しいという問題が指摘されている。そこで我々は染織文化財保存の立場から、染料と媒染剤が麻布の光劣化に及ぼす影響を明らかにするために、天然色素と金属媒染剤とで媒染染色した麻布を試料としてウェザーメーターで曝露試験を行うこととした。

前報³⁾では変退色における曝露温度の影響をみた。曝露にはキセノンランプを使用し、赤外光を選択的に透過するガラスフィルターを試料表面に装着した場合としない場合を比較した。その結果、キセノン光を照射した場合、植物染料であるクルクミンまたはヘマトキシリンを用いてミョウバンで媒染染色した麻布は曝露時の設定温度が上がるほど退色が速くなる傾向を示した。同じ染料を用いて硫酸第一鉄で媒染染色した試料は、ミョウバンで媒染染色した試料に比べると退色はわずかであった。他方、ガラスフィルターを使用して、主として赤外光を照射させた試料は退色が遅く、熱による影響は認められなかった。退色に関しては、熱による影響よりも赤外光以外のおそらく紫外光を主体とする光の影響が大きいことが明らかとなった。

本研究では前報の試料を用いて曝露時の温度による影響を、引張強度、酸化度、結晶化度、不凍水量から検討した。

2. 実験方法

2. 1. 試 料

ルーラン・ルーラン社（フランス）製、25／1 S の平織亜麻布を常法⁴⁾により精練漂白し、染色に用いた。

2. 2. 染色試料

前報と同様、精練漂白した麻布を、クルクミン（Cur と略す）、ヘマトキシリン（Hem）の、2 種の色素と、ミョウバン（Al）、硫酸第一鉄（Fe）の、2 種の媒染剤を組み合わせで染色して作成した麻布（Cur・Al、Cur・Fe、Hem・Al、Hem・Fe）を実験に用いた（表 1）。なお、染色は齊藤らと同じ条件⁵⁾で行った。

表 1. 染色試料

試料記号	染料 (略記号)	媒染剤 (略記号)	染色後の色調
Cur・Al	クルクミン (Cur)	硫酸アルミニウムカリウム (Al)	黄
Hem・Al	ヘマテイン (Hem)	硫酸アルミニウムカリウム (Al)	濃紫
Cur・Fe	クルクミン (Cur)	硫酸第一鉄 (Fe)	茶
Hem・Fe	ヘマテイン (Hem)	硫酸第一鉄 (Fe)	黒

2. 3. 曝露試験

曝露試験は、WEL-6XS DC-B・EC型サンシャインスーパーロングライフウェザーメーター（スガ試験機（株）製）を使用し、以下の条件で槽内温度を変えて照射した。試料を試料枠に取り付ける際、一部の試料には試料表面に IR-D70 ガラスフィルター（旭テクノグラス（株）製）を取り付け、赤外光を選択的に受光するようにした。

試験槽内温度	30℃, 40℃, 50℃
試験槽内湿度	55% R.H.
光源	キセノンアークランプ
曝露期間	20日間

2. 4. 受光エネルギー量

各波長の光エネルギー量と劣化との関係を調べるために、曝露試験と併行して、積算照度計により、受光エネルギー量を測定した。キセノンアークランプ用太陽電池式積算照度計（スガ試験機（株）製）SA-X-34 (300~400nm), SA-X-37 (300~700nm), SA-X-730 (700~3000nm) を使用した。

なお、本実験では便宜上、300~400nm を紫外光 (UV), 400~700nm を可視光 (VI), 700~3000nm を赤外光 (IR) 領域として示した。

2. 5. 試料表面温度

温度測定用センサ ST-1 (SP) SE9677 およびデータコレクター AM-7062 (安立計器（株）製）を用いて試料表面温度を測定した。キセノン光照射用試料の場合は試料表面に、赤外光照射用試料の場合は IR-D70 ガラスフィルターと試料の間に温度測定用センサを設置して測定した。

2. 6. 引張強度試験

各未曝露および曝露試験布のタテ糸20本を、20℃, 65% R.H. の室内で、試験長20mm, 引張速度20mm/min で TENSILON UCT-500型引張試験機（（株）オリエンテック製）を用いて測定した。

2. 7. 酸化度の測定

繊維中のカルボニル基とホルミル基の合計量をセミカルバジッド法⁶⁾で測定した。セミカルバジッド溶液50mL に試料0.1g を精秤して加え、25℃で168時間攪拌し、反応させた。反応終了後、試料を除去し、溶液2mL を分取した。これに6N 硫酸6mL, 0.02N ヨウ素酸カリウム5mL をこの順

序で加え、振り混ぜながら30℃で20分間反応させた。反応後、5%ヨウ化カリウム2 mLを加え、遊離してきたヨウ素を0.02N チオ硫酸ナトリウムで滴定し、以下の式を用いて算出した。

カルボニル基とホルミル基の合計量 (mmol/glucose unit)

$$= 62.5 \times (a - b) \times f / \text{試料 g 数}$$

$$a = 0.02N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 溶液の滴定値 (mL)} / 5$$

$$b = \text{同上空実験値 (mL)} / 5$$

$$f = 0.02N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 溶液の factor}$$

ただし、セミカルバジッド溶液は、セミカルバジッド塩酸塩1.74 gに0.2N 重フタル酸カリウム250mLを加え、水酸化ナトリウムでpH4.0に合わせ、全量を1 Lとして調整した。

2. 8. 結晶化度

X線回折装置ガイガーフレックスRAD-ⅢB（理学電気㈱製）を用いて測定した。X線として、CuK α 線を使用し、40kv, 20mA, ゴニオメーターを用いて $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ の範囲を反射法で測定した。試料は劣化して外力に弱い為、試料枠に布のまま固定して測定に供した。各試料の200面の干渉強度から、Segal らの方法⁷⁾により、結晶化度として結晶度指数を算出して求めた。

$$\text{結晶度指数 (Cr I \%)} = (I_{200} - I_{am}) / I_{200} \times 100$$

$$I_{200} : 2\theta = 22.8^\circ \text{ における } (200) \text{ 面の干渉強度}$$

$$I_{am} : 2\theta = 18.0^\circ \text{ における非晶領域の干渉強度}$$

2. 9. 不凍水量

未染色試料と強度低下の著しかったHem・Feにつき繊維中の不凍水量を測定した。畠山ら⁸⁾の方法に従い、高感度型示差走査熱量計EXSTAR DSC6200（セイコーインスツルメンツ㈱製）を用い、試料約4 mg, 測定温度範囲-143~20℃, 昇温および降温速度5℃/minで測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1. 曝露試験における受光エネルギー量

試験槽内温度30, 40, 50℃の場合の受光エネルギー量の測定結果を表2, 3に示す。赤外光を選択的に透過するIR-D70 ガラスフィルターを使用した場合でも、赤外光の他にわずかに紫外光を含んでいた。ガラスフィルター使用時の合計エネルギー量は、キセノン光合計エネルギー量の約1/2であった。

表2. キセノン光による受光エネルギー量

照射条件	エネルギー量 (MJ/m ²)			
	UV	VI	IR	合計
30℃20日	69	621	726	1416
40℃20日	75	587	629	1291
50℃20日	67	593	651	1311

表3. ガラスフィルター使用による受光エネルギー量

照射条件	エネルギー量 (MJ/m ²)			
	UV	VI	IR	合計
30℃20日	2	0	726	728
40℃20日	1	0	629	630
50℃20日	1	0	651	652

3. 2. 曝露試験中の試料表面温度

試料表面温度の測定結果を表4に示す。測定時間は24時間としたが、これ以上測定時間を延長しても測定結果に大きな変動はみられなかった。

キセノン光を受光した試料表面温度は、設定槽内温度より約15～22℃高かった。ガラスフィルターを使用した場合の試料表面温度は、試験槽内温度30℃の時5.6～7.9℃、40℃の時5.6～5.9℃、50℃の時6.9～7.4℃、ガラスフィルターを使用しない場合よりさらに上昇していた。

表4. 曝露時の試料表面温度

試料表面 温度(℃)	試験槽内温度(℃)	
	ガラスフィルターなし	ガラスフィルター使用
30	46.3～52.0	54.2～57.6
40	54.9～57.9	60.5～63.8
50	67.6～69.8	75.0～76.7

3. 3. 強度変化

引張強度の試験結果を表5に示す。ここから未曝露試料の破断荷重を100として強度低下率を求め、図1, 2に示した。

表5. 曝露試料の破断荷重

曝露条件		破断荷重(gf)				
		未染色	Cur・Al	Cur・Fe	Hem・Al	Hem・Fe
未曝露		545	122	112	126	126
キセノン光	30℃20日	121	100	62	90	70
	40℃20日	48	68	38	85	25
	50℃20日	24	30	10	29	18
赤外光	30℃20日	149	145	84	97	67
	40℃20日	29	89	48	100	30
	50℃20日	55	57	29	49	19

キセノン光を受光した試料の引張強度低下率を図1に示す。未染色試料は、槽内温度30℃、40℃、50℃の時、22%、9%、4%まで強度低下した。染色試料についても、例えば Hem・Fe は55%、20%、15%まで強度低下し、いずれの試料も熱により強度低下が促進された。また、染色布別にみると、硫酸第一鉄で媒染染色した Cur・Fe、Hem・Fe は、ミョウバンで媒染染色した Cur・Al、Hem・Al よりも強度低下が促進する傾向にあった。これは、媒染剤に含まれる鉄の触媒作用で酸化劣化が促進したことを示している。

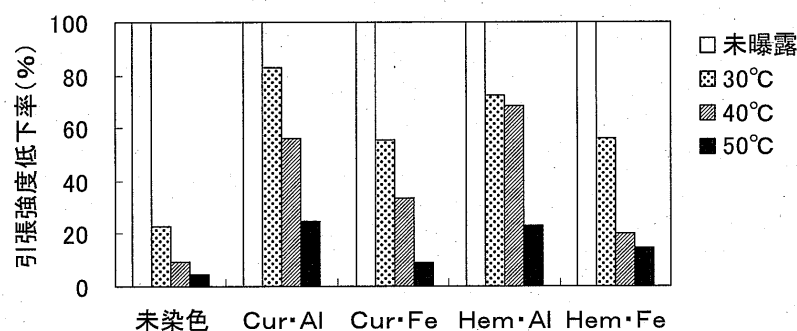


図1. キセノン光を受光した場合の温度と強度低下との関係

赤外光を受光した試料の引張強度低下率について図2に示す。未染色試料は、槽内設定温度30℃、40℃、50℃の時、27%、5%、10%まで強度低下した。染色試料についても、例えばHem・Feは54%、24%、15%まで強度低下し、キセノン光受光の場合と同様の傾向を示した。赤外光はキセノン光の受光エネルギー量の約1/2であったが、赤外光受光試料は、キセノン光受光試料と同程度の強度低下を示した。

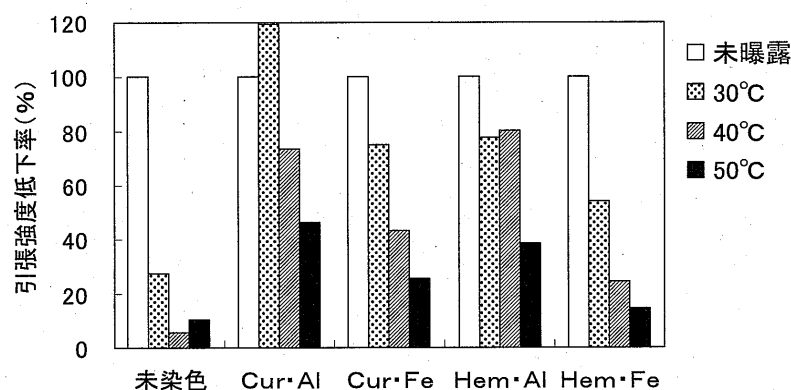


図2. 赤外光を受光した場合の温度と強度低下との関係

以上の結果より、光の種類にかかわらず、温度の上昇により強度低下が促進されることがわかった。

3. 4. 酸化度

セルロースが酸化するとカルボニル基(—CO—)とホルミル基(HCO—)が生成し、さらに酸化が進むとカルボキシル基(—COOH)が生成することが知られている。本実験では、セミカルバジッド法によりカルボニル基とホルミル基の合計量を酸化度として測定した。

キセノン光受光試料についての結果を図3に示す。例えば、曝露温度が30℃、40℃、50℃の時、Hem・Feの酸化度はそれぞれ26、40、47mmol/glucose unitで、未染色試料およびHem・Al、Hem・Feは曝露温度が上がるほど酸化度も増加した。なお、Hem・Al、Hem・Feはともに未曝露試料の酸化度が低く、3mmol/glucose unitであった。Cur・Fe、Cur・Alは40℃まで明確な傾向は認められなかったが、50℃で酸化度は増加した。

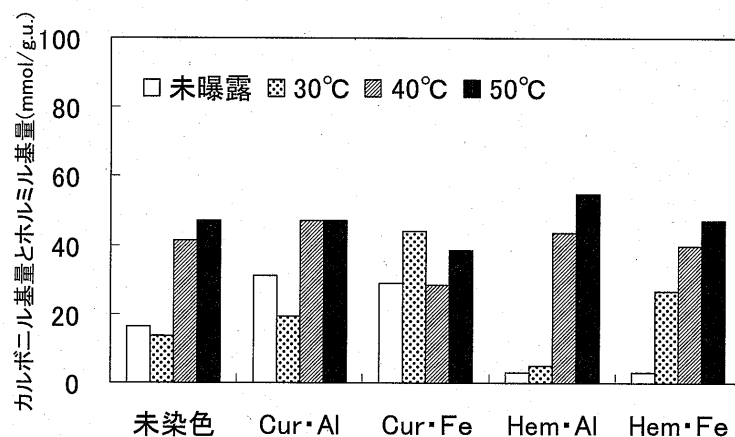


図3. キセノン光を受光した場合の温度と酸化度との関係

赤外光受光試料についての結果を図4に示す。

例えば、曝露温度が30℃、40℃、50℃の時、Hem・Feの酸化度はそれぞれ25、66、66mmol/glucose unitであった。いずれの試料も40℃で温度による酸化度の増加が顕著に認められた。赤外光受光試料は、おおむねキセノン光受光試料と同程度の酸化度の増加を示した。Cur・Fe、Hem・Feの40℃、50℃は赤外光受光試料の方が酸化度が増加していた。

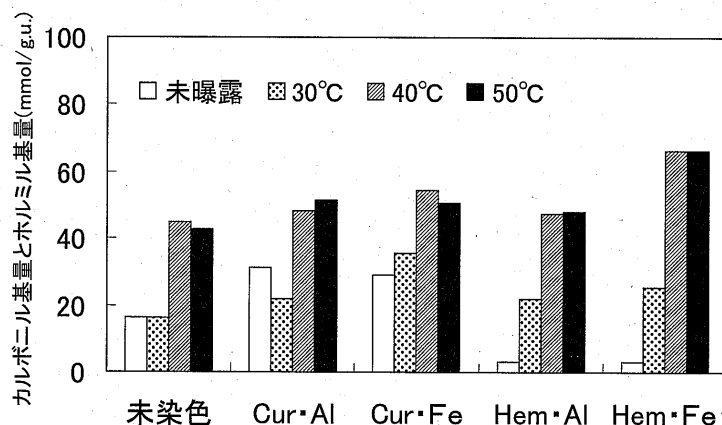


図4. 赤外光を受光した場合の温度と酸化度との関係

3. 5. 結晶化度

劣化に伴う結晶化度の変化を追跡するためにX線回折による測定を行った。測定結果を表6に示す。キセノン光受光、赤外光受光試料ともに、結晶化度は78～83%の範囲にあり、温度環境、光照射、染色による結晶化度への明らかな変化は認められなかった。引張強度や酸化度の測定から、明らかに劣化が進んでいるにもかかわらず結晶化度が変化していないことから、非晶領域と結晶領域の両方で劣化が進んでいることが考えられる。

表 6. 曝露試料の結晶化度

曝露条件		結晶化度(%)				
		未染色	Cur·Al	Cur·Fe	Hem·Al	Hem·Fe
キセノン光	未曝露	83	81	82	82	78
	30℃20日	83	81	83	83	79
	40℃20日	82	81	82	78	79
	50℃20日	83	82	83	82	79
赤外光	30℃20日	83	81	81	80	80
	40℃20日	82	82	83	81	80
	50℃20日	83	81	83	80	80

3. 6. 不凍水量

熱分析により、繊維に吸着する吸着水には、自由水、結晶化束縛水、不凍水の3種類の熱的性質の異なる水が存在することが明らかとなっている。不凍水とは、水分子が水酸基などの親水基に強く吸着されているため、結晶化などの相転移が観測されない水のことで、セルロース繊維の結晶化度が高くなるほど不凍水量は減少すると言われている^{9, 10)}。そこで、未染色試料と強度低下の著しかった Hem·Fe について、未曝露とキセノン光で30℃、40℃、50℃20日間曝露した試料につき繊維中の不凍水量を測定した。その結果を図5に示す。未染色試料の未曝露の不凍水量は0.25g/g、30℃で曝露した試料は0.21g/g、50℃では0.17g/g となり、未染色試料では曝露により不凍水量がやや減少する傾向があった。この結果から、X線回折では明確ではなかったが、劣化により非晶領域がわずかに減っていると考えられる。一方、Hem·Fe の未曝露の不凍水量は0.19g/g、50℃で曝露した Hem·Fe は0.19g/g で、曝露後の不凍水量に変化は認められなかった。Hem·Fe では染料の吸着により OH基が消費され、不凍水量に明確な変化が現れなかったと考えられる。

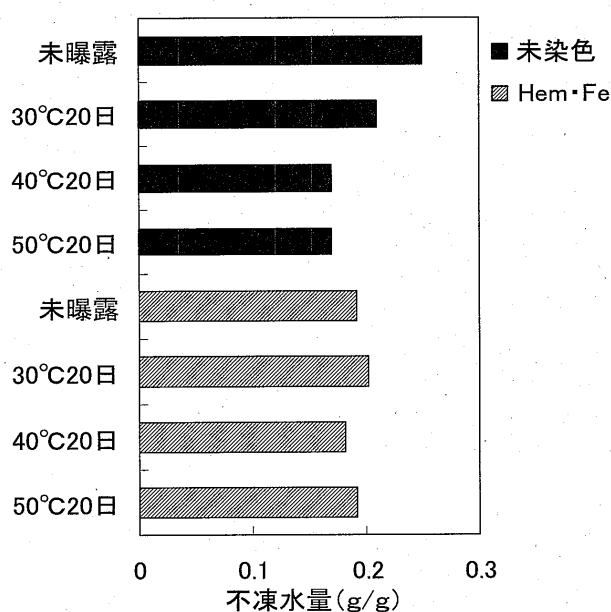


図5. 異なる温度条件下で曝露した未染色および Hem·Fe 中の不凍水量の変化

4. 総 括

本曝露実験の結果、赤外光受光エネルギー量は、キセノン光受光エネルギー量の約1/2程度であったが、どちらの曝露試料も曝露温度の上昇とともに強度低下と、酸化度の増加が顕著であった。このことは、光の種類を問わず、曝露温度が麻繊維の光劣化に大きく影響することを示唆している。

染色布別にみると、硫酸第一鉄で媒染染色したCur・Fe, Hem・Feは、ミョウバンで媒染染色したCur・Al, Hem・Alよりも強度低下が大きかった。

光照射によって、繊維の結晶領域と非晶領域の比率はほとんど変化しなかった。未染色布の不凍水量は、曝露温度が高くなるとわずかに減少したが、Hem・Feでは変化がなかった。これに反して、すべての曝露試料の酸化は進行し、強度低下も促進された。これらのことは、光照射によって麻繊維の結晶領域と非晶領域の両方で酸化反応や分子鎖の切断が起こることを示唆している。

引用文献

- 1) David N. -S. Hon, Nobuo Shiraishi, "Wood and Cellulosic Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp.525-555 (1991)
- 2) N. Kohara, C. Takizawa, N. Nakamura, H. Toyoda and E. Nakayama, Proc. ISF, p.209 (1994)
- 3) 金井まゆみ, 小原奈津子, 昭和女子大学近代文化研究所「学苑」, 715, 29 (1999)
- 4) 日本学術振興会染色加工120委員会編集, 「新染色加工講座5」, 共立出版, pp.78-83 (1972)
- 5) 齊藤昌子, 平成9年度, 10年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(1))(研究課題番号09480005)「染織文化財の展示, 保存, 管理に関する基礎的研究」, pp.40-46 (1999)
- 6) 山本純三郎, 宮田徹, 工化, 62, 1433 (1959)
- 7) L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, Jr., and C. M. Conrad, Text. Res. J., 29, pp.786-794 (1959)
- 8) H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, Thermochimica Acta, 308, pp.3-22 (1988)
- 9) 中村邦雄, ふんせき, 10, pp.74-78 (1994)
- 10) セルロース学会編集, 「セルロースの辞典」, 朝倉書店, p.259 (2000)

(かねい まゆみ 生活環境学科)

(こはら なつこ 現代教養学科)